

## 유성밀링에 의한 감자전분의 안식각변화

심철호  
상지대학교 화학과

### Change in Angle of Repose of Potato Starch by Planetary Milling

Chol-Ho Sim

Department of Chemistry, Sangji University

#### Abstract

Change in angle of repose of potato starch by planetary milling was measured as an indicator of the flowability. The effects of planetary milling on the moisture content, the particle size distribution, the specific surface area, the bulk density and the particle morphology were studied in order to understand the milling mechanism. As a result, it was found that the angle of repose of potato starch decreased from 57° to 45° by the planetary milling, showing higher flowability. The investigation for the effects of planetary milling on the physical properties suggested that planetary milling of potato starch leads to the aggregation of particles, which results in a decrease in the bulk density. It was concluded that such effect might be a major factor of the reduction in the angle of repose of potato starch by planetary milling.

**Key words:** Angle of repose, Bulk density, Particle size distribution, Potato starch, Planetary milling

#### 서론

최근에 들어서 파인세라믹스와 같은 신소재 분야에서 메카노케미스트리(Mechanochemistry)를 이용하여 표면개질을 통해 새로운 특성을 지닌 소재를 개발하는 것이 각광을 받고 있다. 이와 같은 방법으로 감자전분도 식품소재로서의 용도뿐만 아니라, 공업재료와 같은 여러 방면에도 사용되고 있다. 감자전분의 분체특성은 다른 분체와는 달리 핸들링하기가 어려울 때가 있다. 그 이유 중에 하나로서는 분립체로서의 부착성이 크고 유동성도 대단히 나쁘기 때문에, 계량장치와 호퍼 등의 공급장치에서 폐색이 생기기 쉽다는 것이다. 원래, 감자전분의 입자는 약 5 μm 100 μm 의 크기를 갖는 회전타원체와 같은 형태로서, 그 내부구조는 아밀로스 분자와 아밀로펙틴 분자가 뭉쳐진 스타킹구조(stack-

ing)를 하고 있다(Donald *et al.*, 1997 ; Suzuki *et al.*, 2002). 이러한 구조를 가진 감자전분에 기계적 충격을 가하면 메카노케미컬 작용에 의하여 내부의 구조가 변형되는 것으로 알려져 있다. 그 메커니즘의 해명에 대한 과학적 접근은 많지 않은데, 감자전분을 볼밀(Ball mill)로 처리 시 약간의 분자량의 감소, 결정구조의 소실, 흡수성의 향상 등이 일어나는 것이 보고되고 있는 정도이다(Zobel, 1988; Yamada *et al.*, 1997). Kim *et al.*(2001a; 2001b)은 메카노케미스트리를 이용하여 새로운 특성을 지닌 전분을 제조할 목적으로 볼밀처리에 의한 감자전분의 개질을 시도한 결과, 장시간 볼밀처리한 감자전분이 글라스 상태(glass state)로 된다는 것과, 또한 그것은 통상적인 '수화-가열호화-건조'에 의한 글라스 상태의 전분과는 다른 열물성, 수분흡착성을 가진다는 것을 보고하였다. 한편, 이와 관련하여 Suzuki *et al.*(2002)은 감자전분을 볼밀로 처리하여 분체의 유동성을 개선시킨 바를 안식각(angle of repose)의 변화로써 나타내었으나 여기에는 다음과 같은 문제점들이 있다. 즉, 분쇄조건을 관찰해 보면 불과 밀

Corresponding author: Chol-Ho Sim, Department of Chemistry, Sangji University, 660 Woonsan-dong, Wonju-si, Kangwon-do, 220-702, Republic of Korea.  
Phone: +82-33-730-0422, Fax: +82-33-730-0403  
E-mail: chsim@sangji.ac.kr

의 재질로서 스테인리스제를 사용함으로써 철분의 혼입이 불가피할 뿐 만 아니라, 시료의 장입량이 너무 적어 경제성에도 문제가 있으며, 불밀로 분쇄 시 안식각이 52°에서 35°까지 감소하기는 하였으나 그 분쇄시간이 25시간이나 걸릴 정도로 너무 길기 때문에 실용성에도 문제가 있다.

따라서, 본 연구에서는 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 일환으로서, 분쇄시간을 대폭적으로 단축시킬 수 있고, 분쇄조건도 향상시키며, 불순물 혼입을 방지하면서 감자전분의 유동성을 개선하기 위하여 초미분쇄기인 유성밀(planetary mill)을 이용하였으며, 안식각의 측정을 통하여 정량적으로 그 효과를 나타냄과 동시에, 그 원인에 대하여도 입자경, 비표면적, 미세표면구조, 벌크밀도 등의 평가를 통해 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

본 실험에 사용한 원료는 세한농수산주의 감자전분으로써, 정제하지 않고 사용하였다. 출발원료의 평균입자경은 약 40  $\mu\text{m}$ , 수분은 약 18%(dry base)이며, 이 데이터들은 Fig. 1 및 2에 나타내었고, 상세한 것은 이후의 실험에서 취급하였다.

### 유성밀에 의한 분쇄

분쇄조작은 Planetary Mono Mill (Pulverisette 6, FRITSCH Co., Deutschland)을 이용하였다. 내경이 100 mm이고 용량이 500 mL인 지르코니아 원통형 용기 내에, 지르코니아볼과 시료를 충전하고 회전수 400 rpm에서 분쇄를 하였다. 볼의 직경은 10 mm, 볼의 충전율(J)은 밀의 부피의 17%, 시료의 충전율은 볼과 볼 사이의 공극기준 충전율(U)로서 2.3이었다. 이 조건들은 통상적인 분쇄조건으로서, 유성밀로 분쇄 시 효율적이라고 추천하고 있는 충전조건을 참고로 하여 결정하였다. 분쇄조건에 따라서 감자전분의 분쇄에 미치는 영향은 다르리라 예측되지만, 실험 시에는 상기 조건으로 고정하고 분쇄시간의 영향에 대하여만 검토하기로 하였다. 분쇄시간은 2<sup>n</sup>분(n=1~6)으로 결정하였다.

### 안식각의 측정

본체의 유동성을 간편하게 관찰할 목적으로 본 연구에서는 안식각의 변화를 조사하였다. 본체의 안식각은 내부마찰과 부착력이라는 인자에 의하여 영

향을 받게 되는데, 안식각은 측정기 형상 및 크기에 따라서 얻어지는 결과가 다르기 때문에 그 절대치로 비교하는 것은 무의미하겠지만, 동일한 장치에 의하여 얻어지는 수치를 비교하는 것은 상대적인 비교가 될 것이라고 본다. 이러한 관점으로부터 주입방법(Linoya, 1965)을 사용하였다. 안식각을 측정하기 위한 기기는 분체특성측정기(Multitest MT-1000, SEISHIN Co., Japan)이었다. 즉, 베이스 직경이 80 mm인 원반 중심 상부에 126 mm 위치에 호퍼출구를 수직으로 고정설치하여 그 곳으로부터 감자전분을 낙하시켰을 때 산의 경사로부터 안식각을 구하였다. 또한 호퍼의 내부가 폐색되는 것을 막기 위하여 본체 상부에 있는 사입기 feeder(갈대기와 체)를 진동시켜 시료가 서서히 공급되도록 조절하였다.

### 수분함량

안식각을 측정하는데 사용한 시료로부터 소정량을 평량한 후, 직접 건조기에서 105°C로 함량이 될 때까지 건조한 다음, 이것을 건물량으로 하였다. 건조하기 전의 질량과 dry base 질량과의 차이를 수분함량으로 하고, 이 값을 dry base 질량에 대한 비율로 표시하였다.

### 입자경분석

입자경분석에 사용한 기기로서는 입자경분석기(Mastersizer 2000, MALVERN Co., U.K.)이었으며, Hydro 2000 MU 과 조합하여 습식으로 입자경분석을 하였다. 펌프의 속도는 3,000rpm 이었으며, 입자경분석결과는 체적분포기준으로 나타내었다.

### 비표면적

비표면적은 원료와 분쇄생성물의 입자들을 구로 가정하여 입자경분포측정데이터로부터 식 (1)을 이용하여 계산하였다(최희규와 최우식, 2002; Choi et al., 2001).

$$S_w = 6 \sum (V_i / d_i) / \rho_p \sum V_i = 6 / \rho_p D[3,2] \quad (1)$$

여기서,  $V_i$ 는 입자경  $i$ 구간 내의 전체입자의 부피,  $d_i$ 는 입자경  $i$ 구간 내의 입자들의 평균경,  $\rho_p$ 는 입자의 밀도,  $D[3,2]$ 는 표면적평균경이다.

### 미세표면구조 관찰

미세표면구조의 관찰에는 주사형 전자현미경(S-4300, HITACHI Co., Japan 및 JSM-5410, JEOL Co., Japan)을 사용하였으며, 전압은 1020KV, 배율은 1,000배이고, 각 각의 분쇄시간 후 시료의 대표

적인 형태를 포라로이드사진으로 기록하였다.

**별크밀도 측정**

별크밀도는 간단한 밀충전법(close packing method)을(Iinoya,1986) 사용하여 측정하였다. 즉, 100ml의 실린더 안에 시료를 충전하고 평미레질 한 후 시료의 중량을 변화시키지 않고 태핑(tapping)을 한 다음, 시료의 체적변화가 없을 때의 체적으로부터 별크밀도를 측정하였다.

**결과 및 고찰**

유성밀링에 의한 감자전분의 유동성변화를 관찰하기 위하여 분쇄시간에 따른 안식각변화를 Fig. 1에 나타내었다. 또한 Fig. 1에서는 그 시료의 수분함량값도 함께 나타내었다. 안식각은 미처리 감자전분의 경우 약 57°로 유동성이 불량하였으나, 분쇄시간에 따라 급격하게 감소하여 약 16분 경에 약 45°에 도달하였다. 1632분 사이에는 안식각이 다소 감소하였고, 그 이후 급속히 감소하였으나, 분쇄생성물을 육안으로 확인하였을 때 응집현상이 관찰되었다. 안식각이 45°라는 값은 절대값으로 비교하기는 곤란하나, 문헌(Funtai kougaku kenkyuukai & Nihon funtai kougyoukai, 1985; 대신기술,1996)에 따르면 유동성이 보통인 경우에 해당하고, 육안으로 보아도 사박사박한 상태를 나타내고 있음으로 볼 때, 감자전분의 유동성은 유성밀링에 의하여 개

선되었다고 볼 수 있다.

본 연구에서는 분쇄조건(밀크기, 불충전량, 시료충전량, 회전속도)을 일정하게 놓고 분쇄를 하였기 때문에 여기서 얻어지는 시간적 변화는 반드시 최적분쇄조건은 아닐 수도 있으나, 분쇄기 제조사가 추천하는 조건하에서 시행하였기 때문에 최적조건에서 크게 벗어 나지 않았다고 본다.

따라서, 유성밀링에 의하여 감자전분의 안식각을 감소시켰다고 하는 현상을 최초로 확인하였음에 의의가 있다고 할 수 있다. 한편, Suzuki *et al.*(2002)은 불밀로 감자전분을 분쇄하였으나, 그들의 분쇄조건을 관찰해 보면 불과 밀의 재질로서 스테인리스제를 사용함으로써 철분의 혼입이 불가피할 뿐만 아니라, 분쇄조건 또한 아주 가혹한 조건(예컨대, 불과 시료의 장입량이 약 0.1 정도)에서 시행함으로써 경제성에 문제가 있으며, 불밀로 분쇄 시 안식각이 52°에서 35°까지 감소하기는 하였으나 그 분쇄시간이 25시간이나 걸릴 정도로 너무 길기 때문에 실용성에도 문제가 있었다. 따라서, 본 연구에서는 이와 같은 문제점을 유성밀링을 이용하여 개선 시킴으로서 Suzuki *et al.*(2002)의 분쇄시간보다도 약 100배 정도 분쇄시간을 단축시켜서 실용성을 향상시켰다는 것과 Suzuki *et al.*(2002)의 분쇄조건을 향상시키고 불순물 혼입을 방지하여 실용성을 개선한 것에 대해서도 의의가 있다고 생각한다.

유성밀링에 의하여 안식각이 작아지는 원인에 대하여 검토하고자 한다. 우선 제일 첫번째로 고려할 수 있는 영향으로서, 유성밀링 시 수반되는 건조가 있다. 일반적으로 감자전분과 같은 흡습성시료의 경우에 얻어지는 안식각은 내부마찰력과 부착성의 총합된 결과라고 되어 있는데(Iinoya, 1965), 흡습이 커지면 부착성이 증가하여 안식각의 변화에 크게 영향을 주게 되므로 내부마찰계수는 상대적으로 안식각의 변화에 미치는 영향이 작다. 이것과 관련해서는 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 분쇄초기(분쇄시간이 약 16분경까지)에는 분쇄시간에 따른 수분과 안식각의 변화는 다소 linear하게 감소하는 것 같다. 그러나, 분쇄시간이 16분 이후에는 수분과 안식각의 변화의 양상이 다르며, 특히 16분 및 64분의 수분과 안식각의 값을 비교해 보면 수분과 안식각의 변화는 거의 관련이 없음을 알 수 있다. 따라서 분쇄시간의 전 영역에서 수분과 안식각의 변화의 양상을 비교해 보면 건조에 따른 부착성 감소가 안식각 감소의 주된 원인이 되지 않는다는 것을 알 수 있다.

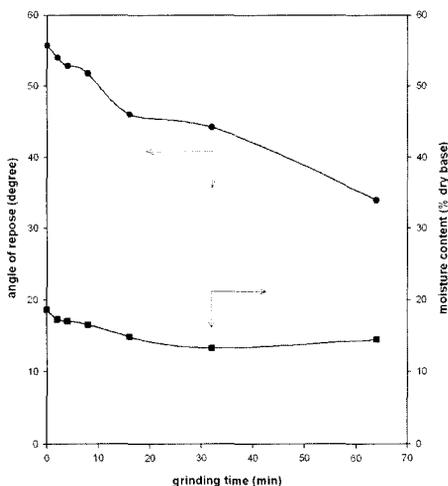


Fig. 1. Variation of repose angle and moisture content of potato starch with grinding time.

안식각의 변화에 미치는 내부마찰의 영향을 검토하기 위하여 입자경분포, 비표면적, 미세표면구조, 벌크밀도의 변화를 조사한 결과를 Figs. 2~5에 나타내었다.

Fig. 2 에서는 분쇄시간에 따른 입자경분포의 변화를 나타내었는데, 분쇄가 진행됨에 따라 입자경분포가 대체로 넓어지고 평균입자경도 커지는 현상을 알 수 있다. 일반적으로 입자경분포가 넓을수록 안식각은 작아지고, 또한 평균입자경이 커짐에 따라 안식각은 커지는 것으로 알려져 있다(Linoya, 1965). 이 이론과 비교하면, Fig. 2 에서도 알 수 있는 바와 같이 분쇄가 진행됨에 따라 입자경분포가 넓어지므로 안식각은 작아지리라 예측되며 이 현상은 Fig. 1과 비교해 보면 비슷한 경향을 나타내고 있는 것같이 보이지만, 실제로 시간적 추이를 검토해 보면 대체로 일치하고 있지 않다는 것을 알 수 있다. 예를 들면, 2분간 분쇄시에는 미처리시보다 입자경분포가 대단히 넓게 변하는 데 비해 안식각이 감소되는 비율은 그다지 크지 않다. 그 것에 비하여 8분 및 16분의 분쇄결과를 비교해 보면 입자경분포가 별로 변화하지 않으므로 안식각도 별로 변화하지 않으리라 예측되지만, Fig. 1에서 보면 안식각이 급격히 감소하고 있어서 입자경분포 및 안식각의 상호간에 모순된 결과가 얻어진다. 이러한 현상은 다른 분쇄시간에서도 나타나고 있으며, 이에 대한 공통적인 어떠한 경향도 찾을 수가 없다. 이와 같이 입자경분포의 변화와 유성밀링에 의한

안식각의 감소경향과의 상관관계는 일반적으로 알려져 있는 관계와 일치하고 있지 않다는 것을 알 수 있다. 또한 분쇄가 진행됨에 따라 평균입자경이 증가하므로 안식각도 증가하리라고 예측되나 Fig. 1과 비교해 보면 반대로 안식각이 감소하고 있다. 따라서 유성밀링에 의한 입자경분포 및 평균입자경 변화는 안식각에 직접적으로는 영향을 미치지 않는다고 사료된다. 이 이유로서는 종래의 안식각과 입자경에 관한 연구(Linoya, 1965)에서 취급하고 있는 분체의 입자경이 본 연구에서 취급하고 있는 입자경보다 현저하게 크기 때문에, 입자경이 안식각에 기여하는 메커니즘이 다르기 때문이라고 사료된다.

Fig. 3에 의하면 분쇄시간에 따라서 비표면적이 감소하고 있으며, 그 변화의 상대값 차이는 크다. 그러나, 그 변화의 절대값 차이는 대단히 작으며, 분자수준으로 보면 표면구조가 거칠지는 않을 것이라고 추측된다. 일반적으로 분쇄가 진행되면 입자가 세분화되어 비표면적이 수 배 이상 증가하게 된다. 이러한 관점에서부터 Fig. 2의 입자경분포의 변화와 함께 Fig. 3을 관찰해 보면, 감자전분에 대해서는 유성밀링 시 나타나는 본래의 분쇄효과는 보이지 않고, 오히려 응집현상이 일어나고 있음을 추측할 수 있다. 이 응집현상은 Fig. 4에서 나타난 분체의 미세표면 구조에서도 명백히 볼 수 있다. 분쇄를 하지 않은 시료에서는 매끄러운 표면을 형성하고 있으나, 분쇄가 진행됨에 따라 변형이 크게 일어나고, 그 다음에는 커다란 입자에 작은 입자가 다

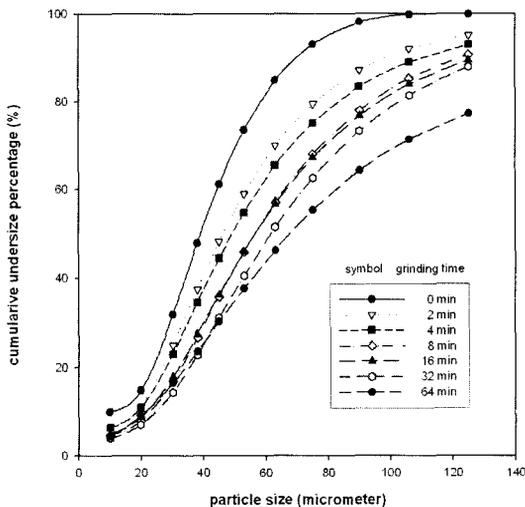


Fig. 2. Variation of particle distribution of potato starch with grinding time.

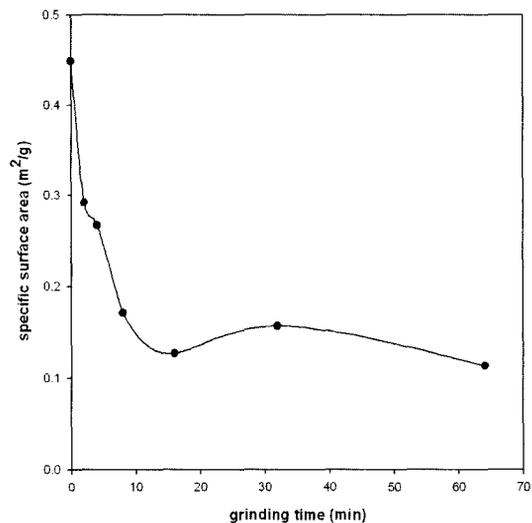
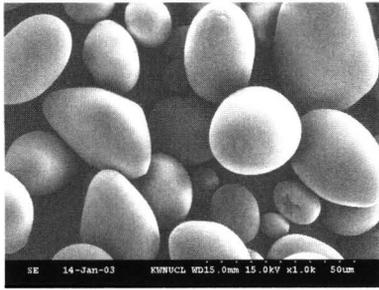
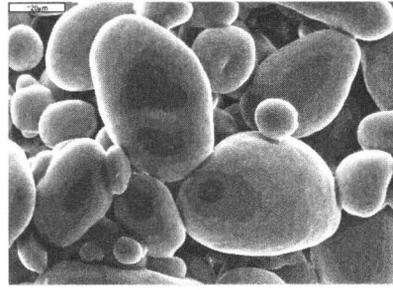


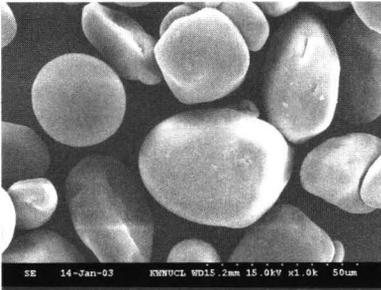
Fig. 3. Variation of specific surface area of potato starch with grinding time.



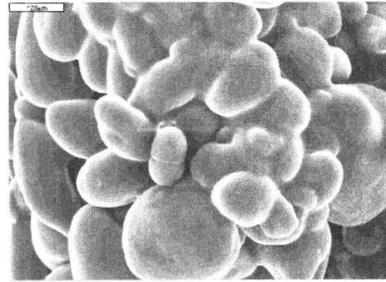
(a) Original potato starch



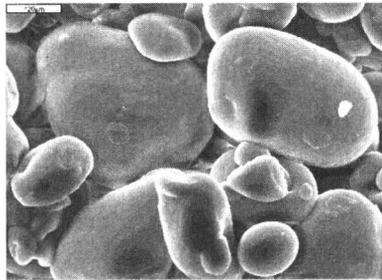
(d) After 32 minutes milling



(b) After 8 minutes milling



(e) After 64 minutes milling



(c) After 16 minutes milling

Fig. 4. SEM photographs of potato starch before and after planetary milling.

수 들러 붙어 부착하고 있는 양상이 관찰된다. 최근, 안식각과 입자표면의 fractal 차원과의 사이에 정 (+)의 상관관계가 있는 것이 보고되고 있다(Sato와 Nomura, 1999). 본 연구에서는 표면의 알맹이에 대하여 fractal 정량화까지는 언급하지 않았으나, 유성 밀로 처리함으로써 응집현상이 일어나면서 표면알 맹이는 명백히 증대하고 있으며, 단일 입자의 형태를 fractal 하게 본 경우 그 차원은 크게 되며, 안식 각도 크게 된다고 예측할 수 있다. 그런데도 불구하고 안식각은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것으로부터 알 수 있듯이 안식각은 단일 입자의 형태만으로는 결정할 수 없다는 것을 시사하고 있다.

분쇄시간에 따른 벌크밀도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 분쇄 초기(분쇄 시간 약 16분)에 벌크밀도가 급격히 감소하다가, 그 이후에는 변화가 크지 않았다. 이 현상을 Fig. 2, 3 및 4와 관련하여 검토해 보면, 분쇄 시 기계적 에너지가 열에너지로 전환됨에 따라 입자들이 상호 응집하여 입자경이 커지며, 그에 따라 비표면적은 감소하게 된다. 또한 입자들이 상호 응집함에 따라 입자내의 void volume이 증가하게 되어, 벌크밀도가 감소하게 되리라고 추정된다. 즉, 아마도 분쇄에 의한 충격에 의하여 입자의 변형이 일어나고, 그것이 벌크밀도 및 안식각 쌍방에 영향을 준 것이라고 사료된다. 벌크밀

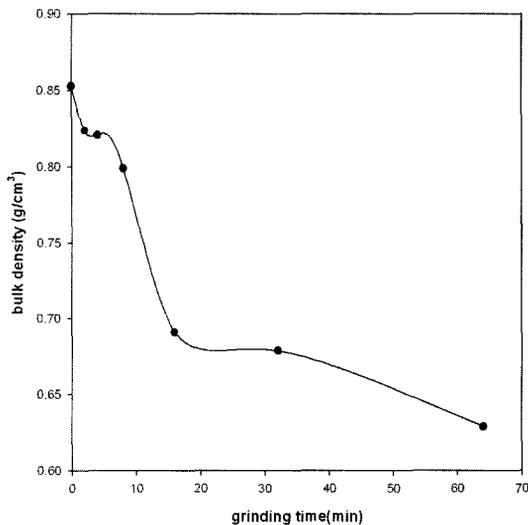


Fig. 5. Variation of bulk density of potato starch with grinding time.

도가 감소함에 따라 공극률은 증가하게 되며, 이는 입자들 사이의 접촉점의 감소를 의미하며, 이것이 내부마찰의 감소를 가져 오게 될 것이다. 그 결과, 안식각이 작게 되는 것이라고 사료된다. 결과적으로 감자전분을 분쇄시 벌크밀도의 감소가 안식각의 감소와 가장 양호한 상관성을 가지고 있다. 또한 유성밀로 분쇄 시 안식각의 변화 및 벌크밀도의 변화가 분쇄초기에 일어 난다는 점에서도 공통적인 메카니즘이 작용한다고 사료된다.

이상으로부터 판단하면, 유성밀링에 의하여 안식각이 감소한 이유는 분쇄 시간이 약 16분 경까지의 분쇄초기에 입자의 변형 등에 의하여 벌크밀도가 감소됨에 따라 일어 난 것이라고 추정할 수 있다.

## 결 론

감자전분의 유동성을 향상시키기 위하여 유성밀링을 적용하여 분쇄시간에 따른 안식각의 변화를 측정하였다. 유성밀링에 의한 감자전분의 수분, 입자경분포, 비표면적, 벌크밀도와 미세표면구조 등의 변화를 조사하여 안식각과 각 각의 변수들과의 상관성을 관찰하고, 분쇄메카니즘을 구명하였다.

그 결과, 유성밀링에 의하여 짧은 분쇄시간내에서 감자전분의 유동성이 현저히 개선되었으며, 안식각으로 평가한 경우 57°에서 16분 분쇄시 약 45°까지 감소되었다. 감자전분을 유성밀로 처리하였을 때 분쇄는 일어나지 않고, 입자들이 상호 응집하여

변형되는 것이 확인되었으며, 응집하여 변형에 필요한 최소 분쇄시간은 약 16분 정도이었다. 유성밀링에 의하여 감자전분의 안식각 변화에 영향을 주는 여러 변수들(수분, 입자경분포, 비표면적, 미세표면구조, 벌크밀도) 중에서 벌크밀도와 안식각이 가장 양호한 상관성을 가지고 있으며, 이것은 유성밀링에 의한 감자전분 입자의 변형에 의한 것이라고 추정된다.

## 감사의 글

이 논문은 2002년도 상지대학교 교내연구비 지원에 의한 것임

## 문 헌

- 대신기술편집부역. 1996. 최신분체기술핸드북. 대신기술, 서울, 대한민국, p.160
- 최희규, 최우식. 2002. 배체교반형 미분쇄기에 의한 무기분말의 초미분쇄기구에 관한 연구. 화학공학 40(4): 498-506
- Choi, W.S., H.Y. Chung, B.R. Yoon and S.S. Kim. 2001. Application of grinding kinetics analysis to fine grinding characteristics of some inorganic materials using a composite grinding media by planetary ball mill. Powder Technology 115: 209-214
- Donald, A. M., T. A. Waigh, P. J. Jenkins, M. J. Gidley, M. Debet and A. Smith. 1997. Internal Structure of Starch Granules Revealed by Scattering Study, in Starch-Structure and Functionality, Frazier J. et al.(ed.). The Royal Society Chemistry, Cambridge, UK. pp.172-179
- Funtai kougaku kenkyukai and Nihon funtai kougyoukai (ed.). 1985. Funtai Bussei Zusetsu, Tokyo, Japan, p.153
- Iinoya, K, Asakura Shoten (ed.). 1986. Funtai Kougaku Handobukku, Tokyo, Japan, pp.81-105
- Kim, Y.J., T. Suzuki, T. Hagiwara, I. Yamaji and R. Takai. 2001a. Enthalpy Relaxation and Glass-Rubber Transition of Amorphous Potato Starch Formed by Ball-milling. Carbohydrate Polymers 46: 1-6
- Kim, Y. J., T. Suzuki, Y. Matsui, C. Pradistsuwanna and R. Takai. 2001b. Water Sorption for Amorphous Starch and Structural Relaxation by Ball Milling. Japan J. Food Engineering 2: 121-125
- Sato, T. and Y. Nomura. 1999. Fractal Dimension of Particle Surface Geometry as a Measure of Surface Roughness and its Relationship to Angle of Repose. J. Soc. Powder Technol., Japan 36: 174-178
- Suzuki, T., Y. J. Kim, Y. Ito and R. Takai. 2002. Change in Angle of Repose of Potato Starch during Ball-Milling. J. Soc. Powder Technol., Japan 39: 449-453

Yamada, T., S. Tamaki, M. Hisamatsu and K. Teranishi.  
1997. Molecular Change of Starch Granule with Physical  
Treatment of Potato Starch by Ball-milled Treatment, in  
Starch-Structure and Functionality, Frazier J. et al.(ed.).

The Royal Society Chemistry, Cambridge, UK. pp. 59-67  
Zobel, H. F. 1988. Starch Crystal Transformation and Their  
Industrial Importance. Starch **40**: 1-7